

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 18 JUN 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 25 198.7

Anmeldetag: 04. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Alkoxylierte vernetzte Polyglycerine und ihre
Verwendung als biologisch abbaubare
Emulsionsspalter

IPC: B 01 D, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Stech

Beschreibung

- 5 Alkoxylierte vernetzte Polyglycerine und ihre Verwendung als biologisch abbaubare Emulsionsspalter

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung alkoxylierter vernetzter Polyglycerine zur Spaltung von Wasser-Öl-Emulsionen, insbesondere in der

- 10 Rohölgewinnung.

- Rohöl fällt bei seiner Förderung als Emulsion mit Wasser an. Vor der Weiterverarbeitung des Rohöls müssen diese Rohölemulsionen in den Öl- und den Wasseranteil gespalten werden. Hierzu bedient man sich im allgemeinen
- 15 sogenannter Erdölspalter. Es handelt sich bei Erdölspaltern um grenzflächenaktive polymere Verbindungen, die in der Lage sind, innerhalb kurzer Zeit die erforderliche Trennung der Emulsionsbestandteile zu bewirken.

- Als Erdölspalter sind in US-4 321 146 Alkylenoxid-Blockcopolymere und in US-5 445
- 20 765 alkoxylierte Polyethylenimine offenbart. Diese können als einzelne Komponenten, in Mischungen mit anderen Emulsionsspaltern, oder auch als vernetzte Produkte eingesetzt werden. Vernetzungen werden beispielsweise mittels Umsetzungen von alkoxylierten niedermolekularen Alkoholen (wie z.B. Glycerin oder
- 25 Pentaerythrol) oder alkoxylierten Alkylphenolformaldehydharzen mit bifunktionellen Verbindungen wie Diepoxiden oder Diisocyanaten durchgeführt. Solche vernetzten Verbindungen werden in US-5 759 409 und US-5 981 687 offenbart.

- Die Verwendung alkoxylierten Glycerins als demulgierendem Bestandteil in Schmierölen wurde in DD-229 006 beschrieben. Hierbei wird Glycerin mit
- 30 Alkylenoxiden entweder zu einem Blockcopolymer oder einem statistischen Copolymer umgesetzt.

Die Verwendung von alkoxylierten Di- und Triglycerinen als Erdölemulsionsspalter

ist ebenfalls beschrieben worden (US-3 110 737, US-2 944 982 sowie US-4 342 657).

Alkoxylierte Polyglycerine sind per se bekannt. Sie sind im Stand der Technik für verschiedene Anwendungen beschrieben. Beispielsweise wurden in US-5 502 219 alkoxylierte Polyglycerine verestert, um ein kalorienarmen Ersatzstoff für Pflanzenöle herzustellen. In US-4 061 684 wurden die alkoxylierten Polyglycerine verestert und als in Wasser quellende Gele verwendet. Alkoxylierte Polyglycerine, die mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzt wurden, wirken gemäß WO-98/03243 als Entschäumer. Durch Sulfatierung von alkoxylierten Polyglycerinen gelangt man zu Substanzen, die in Haarshampoos verwendet werden, wie in US-4 263 178 offenbart.

Alkoxylierte Polyglycerine wurden in DE 101 07 880 A1 als effektive Emulsionsspalter offenbart.

Die unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Asphalt-, Paraffin- und Salzgehalt, chemische Zusammensetzung der natürlichen Emulgatoren) und Wasseranteile verschiedener Rohöle machen es unabdingbar, die bereits vorhandenen Erdölspalter weiter zu entwickeln. Insbesondere steht eine niedrige Dosiertrate und breite Anwendbarkeit des einzusetzenden Erdölspalters neben der anzustrebenden höheren Effektivität aus ökonomischer und ökologischer Sicht im Vordergrund. Weiterhin werden zunehmend Emulsionsspalter benötigt, die eine gute biologische Abbaubarkeit sowie eine geringe Bioakkumulation aufweisen, um die in Diskussion geratenen Produkte auf Alkylphenolbasis zu ersetzen.

Es ergab sich somit die Aufgabe, neue Erdölspalter entwickeln, die den bereits bekannten alkoxylierten Polyglycerinen in der Wirkung überlegen sind, in noch niedrigerer Dosierung eingesetzt werden können und eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

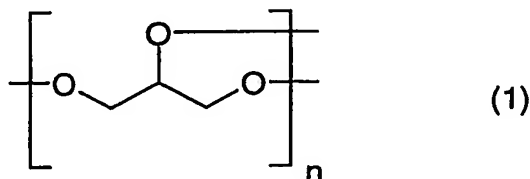
Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass alkoxylierte vernetzte Polyglycerine bereits bei sehr niedriger Dosierung eine ausgezeichnete Wirkung als Erdölspalter zeigen. Zudem zeigten sie deutlich bessere biologische Abbaubarkeiten

(nach OECD 306) im Vergleich zu herkömmlichen kommerziellen Emulsionsspaltern sowie alkoxylierten nicht-vernetzten Polyglycerinen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung alkoxylierter, mit
 5 multifunktionalen elektrophilen Verbindungen vernetzter Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 Einheiten, welche 5 bis 100 Glycerineinheiten umfassen, die mit C₂-C₄-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das vernetzte, alkoxylierte Polyglycerin einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier
 10 OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.

Diese alkoxylierten vernetzten Polyglycerine sind aus vernetzten Polyglycerinen mit 5 bis 100 Glycerineinheiten durch Alkoxylierung der freien OH-Gruppen mit einem
 15 C₂-C₄-Alkylenoxid oder einer Mischung solcher Alkylenoxide im molaren Überschuss erhältlich, so dass das alkoxylierte vernetzte Polyglycerin den genannten Alkoxylierungsgrad aufweist.

Die Herstellung des Polyglycerins ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt im
 20 allgemeinen durch sauer oder alkalisch katalysierte Kondensation von Glycerin. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 150 und 300°C, vorzugsweise bei 200 bis 250°C. Die Reaktion wird normalerweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Als katalysierende Säuren sind beispielsweise HCl, H₂SO₄,
 Sulfonsäuren oder H₃PO₄ zu nennen, als Basen NaOH oder KOH, die in Mengen
 25 von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches verwendet werden. Die Kondensation nimmt im allgemeinen 3 bis 10 Stunden in Anspruch. Polyglycerine lassen sich durch Formel 1 darstellen.



In Formel 1 steht n für den Kondensationsgrad, also die Zahl der Glycerineinheiten. n nimmt mit zunehmender Reaktionszeit zu und wird mittels OH-Zahl bestimmt.

Im nächsten Schritt werden die so hergestellten Polyglycerine mit di- oder multifunktionalen, elektrophilen Verbindungen vernetzt. Hierdurch wird eine sehr einfach steuerbare Erhöhung des Molekulargewichts der Polyglycerine erreicht. Als Vernetzer werden unter anderem Di- bzw. Polyglycidylether, Di- bzw. Polyepoxide, Di- bzw. Polycarbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Di- bzw. Polyisocyanate, Dialkoxydialkylsilane, Trialkoxyalkylsilane sowie Tetraalkoxysilane verwendet. Die Vernetzung wird wie im Stand der Technik bekannt durchgeführt.

10

Folgende Vernetzer sind besonders bevorzugt:

- Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,
- 15 Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylattriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure,
- 20 Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Tetraalkoxysilane, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat.

- 25 Die genannten Vernetzer bzw. chemisch verwandte Verbindungen werden bevorzugt im Bereich von 0,1 – 10, besonders bevorzugt 0,5 – 5 und speziell 1,0 – 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyglycerin, eingesetzt.

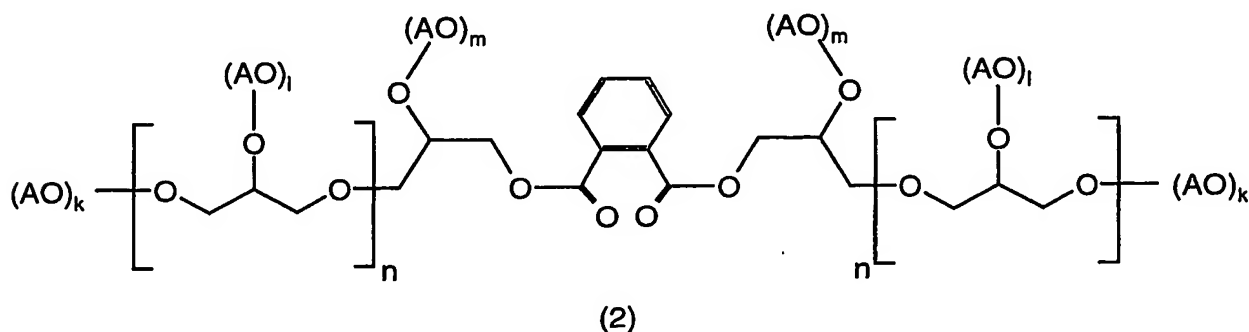
- 30 In der Regel und besonders bevorzugt wird der Vernetzungsschritt nach der Glycerin-Kondensation und vor der Alkoxylierung durchgeführt. Eine Vernetzung nach Glycerin-Kondensation und anschließender Alkoxylierung kann erfindungsgemäß ebenfalls durchgeführt werden.

Die aus Glycerin-Kondensation und anschließender Vernetzung erhaltenen vernetzten Polyglycerine werden anschließend mit einem oder mehreren C₂-C₄-Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO), alkoxyliert. Das Alkoxylierungsmittel wird im molaren Überschuss angewandt. Die Alkoxylierung erfolgt, wie im Stand der Technik bekannt, durch Umsetzung der Polyglycerine mit einem Alkylenoxid unter erhöhtem Druck von im allgemeinen 1,1 bis 20 bar bei Temperaturen von 50 bis 200°C. Die Alkoxylierung erfolgt an den freien OH-Gruppen der Polyglycerine. Es wird so viel Alkylenoxid eingesetzt, dass der mittlere Alkoxyierungsgrad zwischen 1 und 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe liegt. Unter mittlerem Alkoxyierungsgrad wird hier die durchschnittliche Zahl von Alkoxyeinheiten verstanden, die an jede freie OH-Gruppe angelagert wird. Er liegt vorzugsweise bei 2 bis 70, insbesondere bei 5 bis 50, speziell bei 20 bis 40.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung erst mit PO und dann mit EO durchgeführt. Das Verhältnis von EO zu PO im alkoxylierten Polyglycerin liegt vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:10. Erfindungsgemäß kann die Alkoxylierung allerdings auch in umgekehrter Reihenfolge, erst EO dann PO oder mit einer Mischung aus PO und EO erfolgen.

Das nach Kondensation, anschließender Vernetzung und Alkoxylierung erhaltene Polyglycerin hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 3000 bis 50.000 Einheiten, insbesondere von 5000 bis 30.000 Einheiten, speziell 8000 bis 25000.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten alkoxylierten vernetzten Polyglycerine werden beispielhaft für den Fall des Vernetzers Phthalsäureanhydrid durch folgende Struktur wiedergegeben (Formel 2):



(AO)_{k, l, m}O stehen für die alkoxylierten OH-Reste, worin AO eine C₂-C₄-Alkylenoxideinheit und k, l, m die Alkoxylierungsgrade darstellen. n steht für den Kondensationsgrad des Glycerins. n ist vorzugsweise eine Zahl von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 30, speziell 10 bis 20.

Ein bevorzugter Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung der alkoxylierten Polyglycerine als Spalter für Öl/Wasser-Emulsionen in der Erdölförderung.

- 10 Zur Verwendung als Erdölspalter werden die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine den Wasser-Öl-Emulsionen zugesetzt, was vorzugsweise in Lösung geschieht. Als Lösungsmittel für die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine werden paraffinische oder aromatische Lösungsmittel bevorzugt. Die vernetzten alkoxylierten Polyglycerine werden in Mengen von 0,0001 bis 5, vorzugsweise 0,0005 bis 2, insbesondere 0,0008 bis 1 und speziell 0,001 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion verwendet.

Beispiele

- 20 Beispiel 1
Herstellung von Pentadecaglycerin

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserauskreiser wurden 100,0 g Glycerin und 3,7 g NaOH (18 %ig) vermischt.
- 25 Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Reaktionsgemisch schnell auf 240°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionswasser über 8 h abdestilliert. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 67,3 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 1100$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert. Die Kettenlänge n wurde per OH-Zahl bestimmt.

- 30 Beispiel 2
Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Bisphenol-A-diglycidylether

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und

Rückflusskühler wurden 250,0 g Pentadecaglycerin unter leichter Stickstoffspülung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 13,2 g Bisphenol-A-diglycidylether (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h rühren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 260,0 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 2600$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

10 Beispiel 3

Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserabscheider wurden 100,0 g Pentadecaglycerin, 1,5 g Alkylbenzolsulfonsäure und 2,7 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei Raumtemperatur vorgelegt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur rühren gelassen, bis sich im Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle: Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,0 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 2450$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

Beispiel 4

Vernetzung von Pentadecaglycerin mit Toluol-2,4-diisocyanat

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Rückflusskühler wurden 100,0 g Pentadecaglycerin unter leichter Stickstoff-Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 2,4 g Toluol-2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100°C erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt (Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,2 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 2380$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

Beispiel 5

Herstellung von Decaglycerin

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserauskreiser wurden 100,0 g Glycerin und 3,7 g NaOH (18 %ig) vermischt. Unter Rühren und Stickstoffspülung wurde das Reaktionsgemisch schnell auf 240°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionswasser über 5 h abdestilliert. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 74,9 g) und über GPC ($M^* \approx 730$ g/mol) analysiert. Die Kettenlänge n wurde per OH-Zahl bestimmt.

Beispiel 6

Vernetzung von Decaglycerin mit Bisphenol-A-diglycidylether

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Rückflusskühler wurden 100,0 g Decaglycerin unter leichter Stickstoffspülung auf 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden 3,0 g Bisphenol-A-diglycidylether (80%ige Lösung in einem aromatischen Lösungsmittel) zügig zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 120°C erhöht und die Reaktionsmischung 8 h rühren gelassen bis mittels Titration der Epoxidzahl kein unumgesetzter Diglycidylether mehr nachgewiesen werden konnte. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,3 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 1530$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

Beispiel 7

Vernetzung von Decaglycerin mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid

- In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Wasserabscheider wurden 100,0 g Decaglycerin, 1,5 g Alkylbenzolsulfonsäure und 2,5 g Dodecylbernsteinsäureanhydrid bei Raumtemperatur vorgelegt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung auf 165°C aufgeheizt und weitere 8 h bei dieser Temperatur rühren gelassen, bis sich im Wasserabscheider kein Reaktionswasser mehr bildete (Reaktionskontrolle: Säurezahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 101.8 g) und die Molmasse über

GPC ($M^* \approx 1420$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

Beispiel 8

Vernetzung von Decaglycerin mit Toluol-2,4-diisocyanat

5

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer und Rückflusskühler wurden 100,0 g Decaglycerin unter leichter Stickstoff-Spülung auf 60°C aufgeheizt. Daraufhin wurden bei dieser Temperatur 2,4 g Toluol-2,4-diisocyanat langsam zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 100°C erhöht und die Reaktionsmischung weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt (Reaktionskontrolle: Isocyanatzahl). Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert (Ausbeute: 102,1 g) und die Molmasse über GPC ($M^* \approx 1650$ g/mol, Standard Polyethylenglykol) analysiert.

10

15 Oxalkylierung der vernetzten Polyglycerine

Ethylenoxid

Die oben beschriebenen vernetzten Polyglycerine wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 140°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt.

20

Danach wurde bei 140°C die gewünschte Menge EO (siehe Tabelle 1) zudosiert, wobei der Druck 4,5 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter EO-Zugabe ließ man noch 30 Minuten bei 140°C nachreagieren.

25

Propylenoxid

Die oben beschriebenen vernetzten Polyglycerine wurden in einen 1 l-Glasautoklaven eingebracht und der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf ca. 0,2 bar Überdruck eingestellt. Es wurde langsam auf 130°C aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur der Druck erneut auf 0,2 bar Überdruck eingestellt. Danach wurde bei 130°C die gewünschte Menge PO zudosiert (siehe Tabelle 1),

30

wobei der Druck 4,0 bar nicht übersteigen sollte. Nach beendeter PO-Zugabe ließ man noch 30 Minuten bei 130°C nachreagieren.

Der Alkoxylierungsgrad wurde mittels ^{13}C -NMR bestimmt.

5 Bestimmung der Spaltwirksamkeit von Erdölemulsionsspaltern

Zur Bestimmung der Wirksamkeit eines Emulsionsspalter wurde die Wasserabscheidung aus einer Rohölemulsion pro Zeit sowie die Entwässerung und
 10 Entsalzung des Öls bestimmt. Dazu wurden in Spaltergläser (konisch zulaufende, verschraubbare, graduierte Glasflaschen) jeweils 100 ml der Rohölemulsion eingefüllt, jeweils eine definierte Menge des Emulsionsspalter mit einer Mikropipette knapp unter die Oberfläche der Ölemulsion zudosiert und der Spalter durch intensives Schütteln in die Emulsion eingemischt. Danach wurden die
 15 Spaltergläser in ein Temperierbad (30°C und 50°C) gestellt und die Wasserabscheidung verfolgt.

Während und nach beendeter Emulsionsspaltung wurden Proben von dem Öl aus dem oberen Teil des Spalterglases (sog. Topöl) entnommen und der Wassergehalt
 20 nach Karl Fischer und der Salzgehalt konduktometrisch bestimmt. Auf diese Weise konnten die neuen Spalter nach Wasserabscheidung sowie Entwässerung und Entsalzung des Öls beurteilt werden.

25 Spaltwirkung der beschriebenen Spalter

Ursprung der Rohölemulsion: Holzkirchen Sonde 3, Deutschland

Wassergehalt der Emulsion: 46 %

Salzgehalt der Emulsion: 5 %

Demulgiertemperatur: 50°C

Tabelle 1:

Wirksamkeit von alkoxylierten vernetzten Polyglycerinen als Emulsionsspalter im Vergleich zum entsprechenden alkoxylierten unvernetzten Polyglycerin sowie Dissolvan 4738 (Dosierrate 20 ppm)

5

Wasserab- scheidung [ml] pro Zeit [min]	5	10	20	30	45	60	90	120	180	Wasser im Topöl [%]	Salz im Topöl [ppm]
Produkt aus 1 + 30 PO + 20 EO (Vergleich)	2	6	12	21	28	36	40	42	43	0,85	156
Produkt aus 2 + 30 PO + 20 EO	4	10	22	30	38	43	46	46	46	0,15	35
Produkt aus 3 + 30 PO + 20 EO	6	13	27	35	42	45	46	46	46	0,13	25
Produkt aus 4 + 30 PO + 20 EO	4	11	24	33	40	44	45	46	46	0,31	56
Produkt aus 5 + 40 PO + 30 EO (Vergleich)	0	4	10	19	26	34	40	42	42	0,92	189
Produkt aus 6 + 40 PO + 30 EO	3	12	25	33	40	44	46	46	46	0,11	12
Produkt aus 7 + 40 PO + 30 EO	2	5	12	26	37	42	45	45	46	0,19	21
Produkt aus 8 + 40 PO + 30 EO	5	14	28	35	42	43	45	46	46	0,15	19
Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)	0	0	0	5	11	25	32	38	39	0,97	220

Tabelle 2:

Biologische Abbaubarkeit alkoxylierter vernetzter Polyglycerinen (*closed bottle test* nach OECD 306) im Vergleich zum entsprechenden alkoxylierten unvernetzten Polyglycerin sowie Dissolvan 4738

5

Biologische Abbaubarkeit [%] nach	14 Tagen	28 Tagen
Produkt aus 1 + 30 PO + 20 EO (Vergleich)	16,5	22,4
Produkt aus 2 + 30 PO + 20 EO	33,5	46,1
Produkt aus 3 + 30 PO + 20 EO	40,6	50,3
Produkt aus 4 + 30 PO + 20 EO	38,5	53,4
Produkt aus 5 + 40 PO + 30 EO (Vergleich)	10,5	19,5
Produkt aus 6 + 40 PO + 30 EO	42,7	63,5
Produkt aus 7 + 40 PO + 30 EO	38,2	58,3
Produkt aus 8 + 40 PO + 30 EO	33,5	54,7
Standard: Dissolvan 4738 (Vergleich)	20,5	27,5
Referenz (Natriumbenzoat) (Vergleich)	62,5	81,4

Patentansprüche

1. Verwendung alkoxylierter, mit multifunktionalen elektrophilen Verbindungen vernetzter Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100.000
- 5 Einheiten, welche 5 bis 100 Glycerineinheiten umfassen, die mit C₂-C₄-Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das vernetzte, alkoxylierte Polyglycerin einen Alkoxylierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von
- 10 Öl/Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin die Zahl der Glycerineinheiten zwischen 5 und 50 liegt.
- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei die alkoxylierten vernetzten Polyglycerine ein Molekulargewicht von 3000 bis 50.000 Einheiten aufweisen.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei denen
- 20 der mittlere Alkoxylierungsgrad zwischen 1 und 70 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe beträgt.
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das
- 25 Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin eine Mischalkoxylierung mit Ethylenoxid und Propylenoxid im Verhältnis von 1:2 bis 1:10 vorliegt.
- 30 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Vernetzung der Polyglycerine mittels Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether,

Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, *p*-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, 5 Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat erfolgt.

10

8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Vernetzungsschritt nach der Alkoxylierung der Polyglycerine erfolgt.

Zusammenfassung

Alkoxylierte vernetzte Polyglycerine und ihre Verwendung als biologisch abbaubare Emulsionsspalter

5

Verwendung alkoxylierter, mit multifunktionalen elektrophilen Verbindungen vernetzter Polyglycerine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 Einheiten, welche 5 bis 100 Glycerineinheiten umfassen, die mit C₂-C₄-

10

Alkylenoxidgruppen oder einer Mischung solcher Alkylenoxidgruppen alkoxyliert sind, so dass das vernetzte, alkoxylierte Polyglycerin einen Alkoxyierungsgrad von 1 bis 100 Alkylenoxideinheiten pro freier OH-Gruppe aufweist, zur Spaltung von Öl/Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Ölgehalt der zu spaltenden Emulsion.